

★ first

PAT-NO: JP359069428A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59069428 A

TITLE: MANUFACTURE OF ULTRAFINE POWDER OF ZIRCONIUM
OXIDE

PUBN-DATE: April 19, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TOMINAGA, TSUTOMU

MIYAZAKI, HIDEO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON MINING CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP57175321

APPL-DATE: October 7, 1982

INT-CL (IPC): C01G025/02, C04B035/48

US-CL-CURRENT: 423/608

ABSTRACT:

PURPOSE: To manufacture ultrafine powder of zirconium oxide in simple stages, by heating an alkaline aqueous soln. contg. zirconium carbonate under pressure, adding an org. solvent to the resulting zirconium oxide, removing water by distillation under heating, and carrying out drying.

CONSTITUTION: An alkaline aqueous soln. contg. zirconium carbonate or a slightly acidic or alkaline soln. prepared by suspending or partially dissolving zirconium hydroxide in said aqueous soln. is reacted in an autoclave at $\geq 130^{\circ}\text{C}$, preferably about $170 \sim 220^{\circ}\text{C}$ under $\geq 2\text{kg/cm}^2$, preferably about $5 \sim 40\text{kg/cm}^2$ gauge pressure to form zirconium oxide. An org. solvent is added to the zirconium oxide, and water is removed by distillation under heating. The preferred org. solvent is xylene or the like having \geq about 110°C b.p. The solvent is separated

after the distillation, and the residue is dried to obtain ultrafine powder of zirconium oxide having \leq about 200 \AA ; uniform particle size.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑪ 日本国特許庁 (JP)

⑫ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報 (A)

昭59—69428

⑭ Int. Cl.³

C 01 G 25/02

// C 04 B 35/48

識別記号

庁内整理番号

7202—4G

6375—4G

⑮ 公開 昭和59年(1984)4月19日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑯ 酸化ジルコニウム超微粉の製造方法

⑰ 発明者 宮崎英男

戸田市新曽南3丁目17番35号日

本鉱業株式会社中央研究所内

⑱ 特 願 昭57—175321

⑲ 出 願 昭57(1982)10月7日

⑳ 出 願 人 日本鉱業株式会社

㉑ 発明者 富永力

東京都港区虎ノ門二丁目10番1

東京都港区虎ノ門二丁目10番1
号

号日本鉱業株式会社内

㉒ 代理人 弁理士 倉内基弘 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

酸化ジルコニウム超微粉の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 炭酸ジルコニウムを含むアルカリ性の水溶液もしくはこれに水酸化ジルコニウムを懸濁あるいは一部溶解せしめた微酸性ないしアルカリ性溶液を、耐圧容器内で温度130℃以上そしてゲージ圧2 kg/cm²以上の条件の下で反応させることにより酸化ジルコニウムを生成し、次いで該生成酸化ジルコニウムに有機溶媒を加えて加熱蒸留により脱水乾燥することを経験とする酸化ジルコニウム超微粉の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、酸化ジルコニウム超微粉の製造方法に関するものであり、特に磁器としての焼結後に高い強度を発現しうる酸化ジルコニウム超微粉

の製造方法に関する。

酸化ジルコニウムは、切削工具、固体電解質、耐熱耐摩耗部品その他に広く使用されつつありまた内燃機関機構部品、例えば自動車用エンジンのヘッドアエイス、ピストンキャップ、シリンダライナー等において従来材料に代替しうるものとして大きな関心が寄せられている。磁器材としての性質が更に向上しうるなら、更に広い用途が開発されるものと予想される。従来から用いられている酸化ジルコニウム磁器においてまだ尚多くの点でその性質の改善が望まれているが、一番基本的には焼結後強度水準の向上化が重要である。

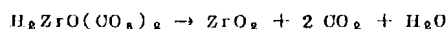
本件出願人は、酸化ジルコニウム超微粉の製造法を確立した。この方法は、数十Å～2000Åの範囲の非常に小さい粒径を有し且つ粒度が整っている斜方晶-正方晶混合型酸化ジルコニウム超微粉を製造することができるので、磁器製造の出発原料として好適な酸化ジルコニウムを製造する方法として大きな期待が持たれている。この方法は、炭酸ジルコニウムを含むアルカリ性の水溶液もし

くはこれに水酸化ジルコニウムが懸濁あるいは一部溶解している微酸性ないしアルカリ性溶液を出発物質とし、これを加熱可能な耐圧容器内で温度130℃以上及びゲージ圧2 kg/cm²以上の条件で反応させることにより酸化ジルコニウムを直接生成するものである。この方法は、それまで酸化ジルコニウムがジルコニウムを含む酸性水溶液の中和、ジルコニウム水酸化物の沈殿、沈殿物の洗浄および戸過、得られたケーキの乾燥および高温焙焼という段階を経て生成され、非常に工程数が多くしかも得られた酸化ジルコニウムの粒度が粗くかつ粒度分布も広いという難点を解決したものである。

上記方法で得られた酸化ジルコニウムを単味で或いはY₂O₃のような安定化剤その他の添加剤と混合した状態で磁器製品を作製した場合、従来の粗い酸化ジルコニウム粉を使用した場合よりも高い水準の強度を得ることができる。

酸化ジルコニウム粉から成る磁器は、粉末の乾燥、800～1000℃の温度での仮焼、プレス

する：



H₂ZrO(CO₃)₂は非常に不安定であるため比較的低温で上式が進行し、分解後のZrO₂は粒度が非常に小さいものが一様にできる。以上のような原理に基づいて、炭酸ジルコニウムから直接酸化ジルコニウム微粉を生成することに成功したものである。炭酸ジルコニウムのアルカリ性水溶液に水酸化ジルコニウムを混入した状態でも分解反応は進行する。温度が130℃以上あれば反応は進行するが、一般に170～220℃の範囲が使用される。圧力はゲージ圧2 kg/cm²以上、好ましくは5～40 kg/cm²である。反応は、攪拌を継続しながら30分～3時間程度実施される。出発溶液のpH、温度、圧力等に依存はするが、一般に200Å以下、好ましくは10～100Åの酸化ジルコニウム粉末が得られる。

こうして生成された酸化ジルコニウム粉が母液から分離された後、これに有機溶媒が加えられる。有機溶媒としては沸点110℃以上のものの使用

成形および焼結の工程を経由して作製されそしてY₂O₃等の添加剤が加えられる場合には仮焼前にボールミル混合が行われる。これら工程の詳細な検討の結果、上記方法で得られた酸化ジルコニウム超微粉を有機溶媒を加え、加熱蒸留により脱水乾燥したものを出発物質として使用することにより強度の向上が計りうることは見出された。有機溶媒による加熱蒸留によつて、酸化ジルコニウム超微粉の一次粒子凝集が効果的に抑制されると共に、加熱蒸留後有機溶媒の薄い皮膜が残存しそして焼結後に分解炭素が存在することが強度上昇につながるものと推測される。

斯くして、本発明は、前記した方法に従つて酸化ジルコニウムを生成させた後、それを母液から分離し、有機溶媒を加え、加熱蒸留により脱水乾燥することを特徴とする酸化ジルコニウム超微粉の製造方法を提供する。

炭酸ジルコニウムはpH 8～9の溶液中ではH₂ZrO(CO₃)₂の形で存在し、これを加圧下で加熱すれば次式に従つて直接酸化ジルコニウムを生成

が、完全な脱水のために好ましい。水沸点より高い沸点を有する有機溶媒でなければ、完全な脱水が不可能だからである。例を挙げると、キシレン(b.p. 144℃)、トルエン(b.p. 110℃)、ヘプタノール(b.p. 176℃)、ノニルアルコール(b.p. 213℃)等が使用しうる。充分なる加熱蒸留後、冷却し、有機溶媒を分離しそして乾燥することによつて最終酸化ジルコニウム超微粉が得られる。

得られる粉末は単独であるいはそこにY₂O₃その他の添加剤を加えた状態で磁器製造のための出発原料として使用される。本方法で製造された酸化ジルコニウムは200Å以下の超微粉にもかかわらず、仮焼の際一次粒子の凝集を生じない。これは、一次粒子凝集の原因となる水が完全に排除されるためである。

上記方法で調製された一様性の良い超微粉と有機溶媒処理とが組合さつて、この粉末を磁器として成形した際非常に高い強度が発現する。2～3.5モル%のY₂O₃の添加したものを冷間プレスし

そして焼結した場合 7.0 kg/mm^2 以上の、そして3モル%前後の最適量を添加することにより 130 kg/mm^2 もの水準の抗折強度の発現が可能である。同一粉末で有機溶媒処理をしたものはしないものより20～30%高い強度水準を示す。従つて、本発明によつて製造された酸化ジルコニウム超微粉は、従来用途において一層大きな耐久性と安定性を示し、また強度不足から従来酸化ジルコニウムを使用できなかった新たな用途の開拓を可能ならしめる。例えば、先に挙げた内燃機関関連部品、高性能バイト等に酸化ジルコニウムを使用することを可能ならしめる。

実施例 1

10 g/l の炭酸ジルコニウムと、50 g/l の芒硝および5 g/l の炭酸ソーダを含む弱アルカリ性水溶液1 l を容積約2 l のオートクレーブを用いて約 30 kg/cm^2 の圧力および 205°C の温度下で攪拌しながら60時間反応させることにより酸化ジルコニウムを生成せしめた。生成した酸化ジルコニウムを母液と分離後、ノニルアルコールを加

えて蒸留した。沸点が 115°C となつた時点で蒸留を止め、冷却した。冷却後、有機溶剤を分離し、 95°C で乾燥した。得られた酸化ジルコニウムは 100 \AA 平均の超微粉のものであつた。

この粉末を使用して得られる磁器の強度を見るために、3モル% Y_2O_3 を加えた混合粉を調合し、 800°C で仮焼し、粉碎後 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ の試片にプレス成形し、その後2時間焼結したものの抗折強度を測定した。比較目的で市販の 500 \AA 粒寸の荒い酸化ジルコニウム(有機溶媒処理なし)および有機溶媒処理を施さない点を除いて前記と同一にして調製された 100 \AA 酸化ジルコニウムを使用して同様の試片を作成した。結果を下表に示す。

	処 理	抗折強度 (kg/mm^2)
本発明	有機処理 100 \AA $\text{ZrO}_2 + 3\% \text{ Y}_2\text{O}_3$	130
比較例	100 \AA $\text{ZrO}_2 +$ "	100
	500 \AA $\text{ZrO}_2 +$ "	45

実施例 2

炭酸ジルコニウム50 g/l、芒硝25 g/l およ

び炭酸ソーダ25 g/l を含む水溶液5 l を容積10 l のオートクレーブで圧力約 25 kg/cm^2 および温度 200°C において攪拌しながら60分間反応させた。生成酸化ジルコニウムをヘプタノールによつて加熱蒸留した。得られた粉末を実施例1におけるようにして抗折強度を測定したところ 128 kg/mm^2 の値を示した。

このように、有機処理と超微粉との組合せによつて非常に高水準の強度を持つ磁器の作製が可能となる。

代理人の氏名 倉 内 基 弘

同 倉 橋 暎